

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05343394
PUBLICATION DATE : 24-12-93

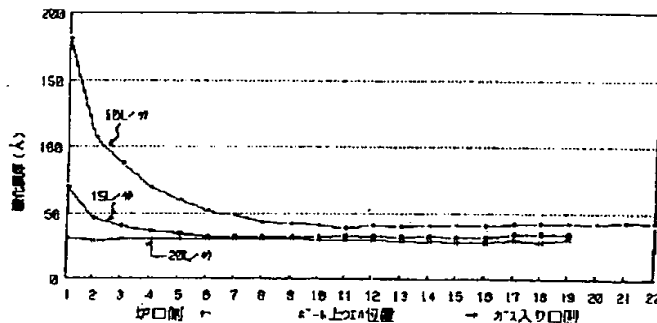
APPLICATION DATE : 08-06-92
APPLICATION NUMBER : 04173866

APPLICANT : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>;

INVENTOR : EBARA KOHEI;

INT. CL. : H01L 21/316 H01L 21/304

TITLE : FORMATION OF THERMAL OXIDE
FILM



石英管内空気の流速特性。

(A→B出し入れ速度50mm/分 ... 900℃→1000℃60分 →900℃)

ABSTRACT : PURPOSE: To form a silicon thermal oxide film which ensures a longer life time and less amount of defects of silicon substrate by executing the final etching of the silicon substrate cleaning process with hydrofluoric acid and thereafter introducing the silicon substrate into an electronic furnace under the atmosphere where oxygen is reduced with nitrogen or inactive gas.

CONSTITUTION: The wafer surface is changed to the hydrophobic state by processing a Si wafer after cleaning the surface thereof with ammonium, aqueous solution of hydrogen peroxide, water, hydrochloric acid, aqueous solution of hydrogen peroxide and water. The Si wafer of which surface is changed to hydrophobic state is then introduced into an electronic furnace under the atmosphere where oxygen is reduced by nitrogen or inactive gas. The Si thermal oxide film is formed by heating the Si wafer. In this case, it is prevented that air outside the quartz tube flows into the quartz tube by adjusting flow rate of gas in the quartz tube of the electric furnace, flow rate of gas in the quartz tube near the furnace and exhaust rate. Thereby, a purified thermal oxide film is formed on the silicon substrate and life time of the silicon substrate can be improved.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

27

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 3 4 3 3 9 4

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 12 月 24 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/316		S 7352-4M		
21/304	341	D 8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 1 7 3 8 6 6
(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 6 月 8 日

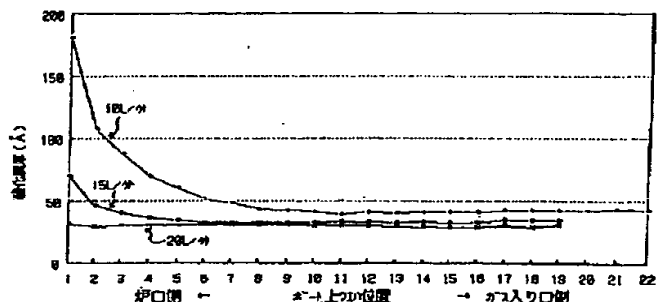
(71) 出願人 0 0 0 0 0 4 2 2 6
日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号
(72) 発明者 江原 孝平
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
本電信電話株式会社内
(74) 代理人 弁理士 田中 正治

(54) 【発明の名称】 熱酸化膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 シリコン基板の表面上に、熱酸化法によるシリコン酸化膜を、良質に形成する。

【構成】 シリコン基板の表面を弗酸系エッチャントを用いて清浄化させ、その清浄化された表面上に、清浄な熱酸化用雰囲気中での熱酸化によって、シリコン酸化膜を形成させる。



石英管内空気の流速は低減性。

(※→出し入れ速度50mm/分、900℃→1000℃08分→000℃)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン基板上に、シリコン酸化膜を、熱酸化によって形成する方法において、上記シリコン基板に対し、前洗浄工程の最終エッチング工程において弗酸系のエッチャントによる工程を行った後、上記シリコン基板を電気炉に挿入する工程における雰囲気、酸素を窒素または不活性ガスで希釈した雰囲気とすることを特徴とする熱酸化膜の形成方法。

【請求項 2】 半導体装置の製造工程におけるシリコン基板を熱酸化またはアニールする方法において、電気炉の石英管外の空気が石英管内に流入するのを防止させるべく、石英管内のガス流量、石英管の炉口付近のガス流量、排気量を調節することを特徴とする熱酸化またはアニール法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン基板（シリコンウエハ）上に、清浄なシリコン酸化膜を熱酸化法によって形成する方法に関し、LSI 製造工程に適用し得るものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 LSI の製造工程では、シリコンウエハに対し電気炉を用いた熱酸化やアニールが多用されている。その際、シリコンウエハの汚染防止のため、高純度の石英管及びウエハ搭載用の石英ポートを使用し、精製された高純度の酸素や酸素や水素を使用して、アニールや熱酸化を行う。このように電気炉の構成材料などの純度に対しては非常な注意が払われ、対処もされているにもかかわらず、通常、広く使用されている横型電気炉の場合、石英管の外の精製されていない空気が下に述べる理由によって石英管内に容易に大量に流入し、シリコンウエハの汚染の原因になったり、シリコンウエハ上に形成した熱酸化膜の膜質に影響を与えたりする。

【 0 0 0 3 】 石英管内に空気が流入してくる経路は炉口側しかない。ガス入口側は、石英管への継ぎ手まではガス精製器からステンレス性 SUS 配管で接続され、かつ継ぎ手はテフロン製で、いずれも密閉性が良好に保たれており、空気は流入できない。炉口側は、通常の横型電気炉においては、ウエハが石英管を出入りするとき、石英キャップが開放となり、空気が石英管内に大量に入ってきたり、あるいはウエハが石英管内に入ると石英キャップが閉じているときでも、石英キャップに設けられたガス出口から空気が逆に入ってくる。この空気の流入の程度は、石英管内を流れるガス流量、炉口付近に設けられた排気口からなるスカベンジャの排风量、石英管の石英キャップの密閉度、スカベンジャの外側にある SUS 製の蓋（以下、SUS 板と呼ぶ）の密閉性などによって決定される。

【 0 0 0 4 】 スカベンジャと SUS 板とを使用することによって生じる問題点を、次に述べる。

【 0 0 0 5 】 スカベンジャの目的は、石英管の炉口から出てくるガスの単なる排気だけではなく、石英管から出てくるガスを、大量の空気で希釈しながら十分低濃度にして安全な状態にしてから排気するためと、石英管から出てくる大量の熱量を、炉のエンドステーション側の温度が必要以上に上がらないようにするため、エンドステーション側に捨てずにスカベンジャ側に捨てるためである。炉の温度を 1000℃ 以上に高くして、炉からの熱量をエンドステーション側に捨てると、エンドステーション側にある石英ポートの出し入れ関係の装置またはその一部が、高温になり、熱的変形などによって、装置の運用上のトラブルの元になる。このため、スカベンジャの排风量は余り小さくできず、マージンをとって十分大きくとられる。しかも、スカベンジャの排风量調節は、シャッタの開閉角度調節によって制御可能ではあるが、高い制御や安定性、再現性は期待できない。

【 0 0 0 6 】 SUS 板は、炉口側のスカベンジャの外側に上記の石英管からの放熱を遮蔽するためと、水素燃焼法などによって水素を使用するような場合に水素爆発事故が起きた場合の炉口側エリアの安全性のために、通常使用されている。ウエハが石英管内に挿入完了して石英キャップが閉じたとき、SUS 板も閉じる。SUS 板が完全に密閉状態になったときは、スカベンジャの排風と石英管から出てくるガス流量が等しければ流量的にはバランスするが、上記の理由によってスカベンジャの排風の法がはるかに大きく、そのため、石英管のガス出口の外側付近は陰圧状態になり、石英管内へスカベンジャ側の空気が流れ込んでくる。

【 0 0 0 7 】 従来、石英管の外からの空気の流入を防止するため、石英管の炉口側の斜めに傾けた構造や、炉口に窒素置換室を設けた構造が工夫されているが、一般的な構造とはなっていない。また、最近、これらの欠点を防止するため、ロードロック付きの縦型炉が導入されつつあり、急速に使用台数が伸びている。しかし、まだ一般的には過去に広く行き渡って使用されてきた横型電気炉が製造ラインにおいて主流であることに変わりはない。特に 1000℃ より高温の温度領域では、ウエハが炉から出入りするとき、横型電気炉は、縦型電気炉に比べて温度の変化が緩やかなため、ウエハに歪がはいりにくい、という利点を持っているので、直ちに全面的に縦型電気炉に置き換えられる状況には無い。

【 0 0 0 8 】 以上述べたように、石英管、石英ポート、ガスなどを非常に高純度に行っているが、通常の横型電気炉では、炉口側から石英管内に空気が容易に流入し、ウエハを汚染させたり、酸化膜質を劣化させたりする構造となっており、空気が流入する時点や、空気の流入を低減させる条件が、これまで明確でなかった。これを明確にすることによってガス流量が決定される。

【 0 0 0 9 】 上記のガス流量が決った後、シリコン熱酸化膜の形成方法には、電気炉へウエハを挿入するときの

ガス種、及び前洗浄の条件を決める必要がある。これは、シリコン基板の特性を含むシリコン熱酸化膜の特性を評価しなければ決まらない。従来の評価法としては、形成した酸化膜の膜厚均一性やピンホール、あるいはMOSキャパシタによる絶縁耐圧や酸化膜中のトラップや界面特性の評価を行い、この結果を、熱酸化膜の形成方法にフィードバックする方法が一般に行われていた。しかしながら、MOSキャパシタによる評価は、試料作りに多くの工数がかかるため、デバイス条件へフィードバックするまでに時間がかかる。また、MOSキャパシタ特性に対して電極工程の影響が出たりするので、電気炉へウエハを挿入するときのガス種などの細かなプロセスの水準と、MOSキャパシタ特性の対応とを明瞭にすることは、非常に困難であった。

【0010】

【発明の目的】石英管の外部からの空気の流入を低く抑え、外部からの汚染混入を防止し、清浄な雰囲気中で熱酸化膜を形成し、シリコン基板のライフタイムが大きく、かつ欠陥の少ないシリコン熱酸化膜を形成する。

【0011】

【実施例】空気の流入を評価する方法として、石英管内の炉口側からの各場所について露点を測定する方法や、窒素中でペアSiウエハ上に形成される酸化膜厚を測定する方法がある。本発明では後者の方法によって空気の流入を評価した。電気炉内での窒素中での処理後、Siウエハを空气中で放置すると、時間の経過に伴ってウエハ表面に空气中の酸素や水分が吸着し、エリブソメータでの膜厚測定値が増加してくる。従って、以下の処理においては、ウエハが電気炉から出てきた後、時間を置かずに、直ちに、エリブソメータで測定した。

【0012】石英管内を流す窒素の流量が10SLM（リットル／分）のとき、ペアSi上に形成される酸化膜厚は、図1に示すように、石英管の炉口側に近いウエハの酸化膜は180オングストローム程度であり、石英管内部に進むに従って急速に低下し、40～50オングストローム程度の一定の膜厚に落ちつく。このような膜厚変化から、炉口側に近い程、流入した空気の量が多く（以下、侵入空気と呼ぶ）、石英管内部においては、ある割合の空気（以下、残留空気と呼ぶ）が混入していることがわかる。侵入空気と残留空気を合計したものを、流入空気とよぶことにする。流入空気はウエハや石英管の汚染の原因となるので、侵入空気や残留空気による酸化膜厚を無くす必要がある。ただし、図1では、ポートの出し入れは900℃で、ポートが石英管中に入った後、1000℃まで昇温・安定後1000℃で60分のアニールをした。

【0013】図1に示すように、侵入空気を防止するためには、石英管内を流すガス流量を20SLM以上に大きくする必要があるが、詳細に見ると、侵入空気が何時生じたか、ウエハを搭載したポートが石英管を出入りし

ているときか、石英管に入ってしまった後かは明らかではない。石英管内の窒素流量を増加すると図1に示すように、侵入空気は炉口側に押しやられて行き、かつ残留空気も徐々に減少し、完全に流入空気が追い出されてしまうまでの過渡的状态として、石英ポート上のウエハの位置からは、侵入空気が無くなってしまいが、炉口寄りの石英管内には、侵入空気が残っている状態がある。この侵入空気をも無くすには、石英管内のガス流量を相当な量にまで増加する必要があるが、石英管内の温度均一性、温度制御性の点で好ましい方法では無い。石英ポート上のウエハの酸化膜厚評価による残留空気分は、後述するように、ポート出し入れ時にも酸化されるので、ガス流量を大きくしたり、エアカーテンやSUS板の有無だけで防止することもできない。従って、本発明では、侵入空気の防止方法についてのみ述べる。

【0014】侵入空気を防止する方法として、石英管の炉口側のガス出口付近を窒素で充填させる方法があり、通常、この方法は、エアカーテンと呼ばれている。なお、エアカーテンといっても、空気ではなく、精製済みの高純度窒素を使用する。図2に示すように、石英管内の窒素流量を155SLMにし、エアカーテンの窒素流量を増加させると、30SLMではまだ効果が無いが、50SLMでは侵入空気を防止できる。しかしながら、この場合も侵入空気が起きているステップは、明らかではない。エアカーテンは石英管内を直接窒素を大量に流す方法ではないので、石英管内の温度均一性に対しては問題を起こさない。横型電気炉は、床面積縮小のため、通常数チューブが上下に重ねて作られ、各チューブ毎に50SLMも流すと例えば4段重ねの4段炉の場合、精製済みの高純度ガスを200SLMもエアカーテンだけで流す必要があり、ガス流量を消費しすぎるという欠点がある。

【0015】次に、スカベンジャの排风量、及びSUS板と侵入空気の関係性を述べる。図3にSUS板の有無及びスカベンジャの排风量の関係を示す。勿論、石英キャップは全水準取り付けである。SUS板が無いときは、侵入空気は無い。同一排风量でもSUS板があるときは、侵入空気が生じ、スカベンジャ排风量を増加させる程、侵入空気の量が増加する。本実施例の場合、石英キャップとSUS板は連結されて同時に移動し、石英キャップが閉じるときに同時にSUS板も閉じるので、SUS板の有無の効果は、石英キャップが閉じたときに現れる。換言すれば、SUS板有りの場合、石英キャップが閉じたときにSUS板も閉じて、スカベンジャ付近が陰圧となり、侵入空気が急増することが判る。すなわち、侵入空気は、石英キャップを閉じてから生じていることが判る。

【0016】SUS板有りのとき、侵入空気が生じるステップをさらに他の方法によって明らかにするため、「ポート挿入時」→「ポートが石英管内にセットされて

石英キャップが閉じている間」→「ポート引出し時」の3ステップに分割してガス流量を変えた結果を、図4に示す。3ステップの窒素流量を20SLM→10SLM→20SLMと変えた場合は、侵入空気が有り、10SLM→20SLM→10SLMと変えた場合は、侵入空気が無いことから、石英キャップが閉じてからでもガス流量が少ない場合は、侵入空気が生じる。換言すれば、侵入空気はポートが出入りしているときのガス流量の大小によって決まるのでは無く、ポートが石英管内に石英キャップが閉じてからのガス流量によって主として決定される。

【0017】侵入空気の程度は、ポート出し入れ時に石英管内に流入してくる空気の量の大小も関係する。図5に示すように、ポートが入って石英キャップが閉じたときのガス流量を20SLMにし、エアカーテンの流量を0SLMにしたとしても、ポート出し入れ時のエアカーテン流量を50SLMに増加すると、侵入空気の量は減少する。これから、ポートの出し入れ時の石英管内への空気の流入を減らした方が、石英キャップが閉じた後での空気の追い出され方が早いことが判る。また、第2ステップの窒素を15SLMにすると、侵入空気が無いことが判る。エアカーテン0SLM、窒素15SLMの場合は、図1に示すように、侵入空気があるが、ポート出し入れ時の空気の流入程度を減少させると、侵入空気が無くなることが判る。図6は、第2ステップを窒素10SLMにしたときは、エアカーテンの効果はあるが、ポート出し入れ時の流量を増加させても侵入空気を無くすることはできないことを示している。以上の結果、ポート出し入れ時の空気が石英管内に流入しても、石英キャップの閉じた第2ステップを20SLMにすると、流入した空気を追い出せるが、15SLMのときは、追い出す能力が低下するものの、ポート出し入れ時の流入する空気の量を減らすことで追い出すことができ、10SLMでは、ポート出し入れ時の空気流入を減らしても、石英キャップが閉じたときに空気が入ってくることが判る。

【0018】以上の各種ガス流量と侵入空気の関係は、水素燃焼法によるウェット酸化の場合、以下の理由によって水蒸気流量を余り大きくできないので特に重要となる。水素燃焼法の場合、水蒸気の流量を増加させるために水素流量を増加しすぎると、水素炎が大きくなりすぎ、水素吹き出し口の石英ノズル先端が短時間に変形し、石英ノズルの交換を頻繁に実施する必要が起り、一方、石英ノズルの変形は水素炎の吹き出し状態を変えていくので、石英管内の温度分布に影響が出てくる。また、水素炎が大きくなりすぎると、石英管内壁の或る場所に水素炎が当り、そこが選択的に熔融し、穴があくというトラブルを起こす。本実施例の場合、上記の理由から、水素流量は、水素炎の大きさから8SLMに抑え、合計ガス流量を、侵入空気防止上、15SLM以上にするために、酸素流量を11SLMにした。その結果、石

英管内では、水蒸気流量は8SLM、酸素流量は7SLM、合計流量は15SLMとなる。図1から、合計流量を15SLMにすることによって、侵入空気を非常に少なくできる。また、後で述べる実施例の「O:有」条件では、窒素20SLM、酸素22SLMの合計22SLMにし、石英キャップが閉じたときの合計ガス流量を15SLMにした場合、図5から、ウェット酸化時のみ、エアカーテンを50SLMにすることにより、ウェット酸化時における侵入空気を防止できる。

10 【0019】ポートの出し入れ速度を増加すれば、残留酸素による酸化膜厚が、図7に示すように、徐々に減少することから、ポート出し入れ時にも、ウェット上に酸化膜が形成されていることが判る。これは、空気によって酸化されている訳で、一層清浄な雰囲気を作成するには、できるだけ短時間でポートを出し入れすることが望ましい。しかしながら、出し入れ速度を大きくしすぎると、ウェットの表面と裏面、中心と外周の温度差が大きくなり、ウェットに大きな応力が加わり、スリップなどの結晶欠陥が発生しやすくなるため、通常構造の電気炉では、出し入れ時の酸化膜形成を防止することはできない。なお、図7は、SUS無の実施例である。

20 【0020】残留空気による酸化膜厚は、ポート出し入れとき以外の時にも形成される。図8に示すように、第2ステップでの熱処理温度を800℃から1100℃へと高くすると、この膜厚が20オングストロームから約300オングストロームへと大きく増加することから、石英キャップが閉じた後も、侵入空気の他に残留空気が存在していることが判る。温度が800℃程度では侵入空気及び残留空気による酸化膜厚が小さいため、あまり明瞭な変化は無いが、1100℃程度になると残留空気による酸化膜厚自体が大きくなる。従って、1000℃が侵入空気と残留空気の寄与を分離して評価しやすい。

30 【0021】以上の結果、侵入空気を防止できるガス流量が明確となったが、以下の酸化条件においては、基本的にガス流量を15SLM以上にして、極力侵入空気を低減させることとするが、より一層清浄な酸化条件を実施するため、ポート出し入れ時にエアカーテンを使用することによって、侵入空気を防止できる条件を適用することが望ましいことは、いうまでも無い。

40 【0022】ウェットはベアSiを購入開封後、直ちに前洗浄し、洗浄中に電気炉をスタンバイ状態にして置き、洗浄後時間を置かず、熱酸化を直に行い、酸化終了後、これも時間を置かず、非接触ライフタイム評価法によって、ライフタイムを測定した。酸化終了までにはウェットを移しかえるとき、ピンセットでウェット周辺に触れるだけで、ウェット裏面にチャックやステージなどは触れていない。工程は、前洗浄→熱酸化→ライフタイム測定の3工程だけで、極めて短時間に結果を出した。

50 【0023】シリコン基板のライフタイムは、赤外線によるキャリア注入と反射マイクロ波の減衰の時定数

測定による非接触評価法によって、レーザ電流を一定にして測定した。シリコンウエハの比抵抗が増加すると、ライフタイムは増加し、同一比抵抗の場合は、p型ウエハよりもn型ウエハの方がライフタイムが大きく、ウエハメーカーによってライフタイムに明らかな大小差が見られたが、本実施例では、あるウエハメーカーのウエハに固定してp型(100) $3 \sim 5 \Omega \text{cm}$ 、 O_i 濃度 $9 \sim 9.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ を用いた。ウエハは、両面ミラーの方が裏面の仕上げ状態の影響が無いので望ましいが、本実施例では、SLI製造で用いる片面ミラーの通常ウエハを用いた。表面側から測定したライフタイムは、裏面側から測定したライフタイムよりも8%程度大きい。裏面SiO₂を弗酸で除去後直ちに測定すると、弗酸エッチ前に比べて、表面側から測定したライフタイムは、60%程度に低下し、裏面側から測定したライフタイムは、40%程度に低下する。また、裏面SiO₂を除去したウエハは、ライフタイムのパラツキが増加し、再現性も悪い。従って、本実施例は、裏面SiO₂をそのままにし、ウエハ表面側(ミラー側)からライフタイムを測定した。ライフタイムが大きいウエハは、ウエハの中央部分のライフタイムが一様に大きくなるが、ライフタイムが小さいウエハは、周辺部分に比べて中央部分のライフタイムが小さくなる。ここでは、ウエハ面内分布の平均値を実効的なライフタイムとした。

【0024】ウエハが石英管内に入って石英キャップが閉じた後、ウエハを酸化するときは、侵入空気を防止または低減するために、ドライ酸化のときはO₂のみで20SLM、ウェット酸化のときは前述の通りH₂を8SLM、O₂を11SLMにした。酸化温度は800~1100℃、酸化時間を1~4時間とした。電気炉内にウエハを挿入するときのガス雰囲気として、窒素のみの場合を「O₂、無」、窒素希釈の酸素の場合を「O₂、有」、酸素のみの場合を「O₂、流」と呼ぶことにする。実施例として、「O₂、無」は窒素20SLM、「O₂、有」は窒素20SLMと酸素2SLMの混合、「O₂、流」は酸素20SLMとし、この3水準を比較した。熱酸化の前洗浄は、Siウエハの洗浄法として一般的に知られている、「アンモニア・過酸化水素水」→水洗→「塩酸・過酸化水素水」→水洗→「弗酸処理の有無」→水洗の工程の中で、弗酸処理の工程を入れた洗浄を「HF有無」、省略した条件を「HF無」とする。HF有の場合は、前洗浄後のウエハ表面は疎水性である。一方、HF無は塩酸・過酸化水素水→純水洗浄で終了しているので、ウエハ表面は親水性である。また、熱酸化後の水素アニールの有無は、ドライ酸化、ウェット酸化ともに同一処理内の水準を振ることによって、ライフタイムの測定値には影響がないことを確認したので、以下の実施例のライフタイムの水準による差は、界面単位密度の変化をみているのではないと考えられる。

【0025】図9に、ドライ酸化の酸化時間60分の1

つの実施例を示す。O₂、流とO₂、無とを比較すると、酸化温度が1000℃以下では、ライフタイムはほぼ同一であるが、1100℃では、O₂、流のライフタイムは1000℃以下のデータの延長線上にあり、ライフタイムの劣化はなかった。一方、O₂、無は、1100℃では、ライフタイムが急速に劣化し、O₂、流との差異が極めて顕著になる。ライフタイム劣化の原因としては、窒素のみの雰囲気ではポート挿入と1100℃までの昇温がなされ、1100℃での温度が安定した後、酸素20SLMに切り替わるまでの間に、1100℃において、Si、O₂、N₂の薄い膜が形成されるか、あるいは蒸気圧の高いSiO₂が形成されて、シリコン表面に微細な有れが生じることが原因と考えられる。実際、ベアSiの窒素中のみでのアニールの場合、1000℃までは表面荒れは生じないが、1100℃では表面有れが生じ、ライフタイムの低下との相関が考えられる。また、O₂、有は、O₂、流と同等の結果を示している。

【0026】酸化温度800℃では、HF無とHF有のライフタイムとはほぼ同程度であるが、酸化温度が高くなるに従って、HF無に対してHF有は、ライフタイムの増加が著しく、1100℃までこの傾向は同じである。以上の結果、HF有の条件が良い。HF無は、前述のとおり、前洗浄後の表面が親水性で、「アンモニア・過酸化水素水」及び「塩酸・過酸化水素水」の洗浄中にSiウエハ上に生じた低級なシリコン酸化物が、熱酸化を終了した後のライフタイムの低下要因となっている。原因としては、低級な酸化物の中には、高純度であるとはいっても、薬品中に含まれる不純物が取込まれており、これが、ライフタイム低下の原因と考えられる。弗酸処理が行われたウエハは、この不純物が取り去られるため、ライフタイムが増加するものと考えられる。この実施例からは、O₂、無よりもO₂、流の方が、HF無よりもHF有の方が、ライフタイムが大きく良好である。

【0027】図10に、ドライ酸化の他の実施例を示す。酸化時間は全て60分であるが、酸化後に水素処理をしている。この実施例の場合、酸化温度が900℃以下では、O₂、流とO₂、無のライフタイムはほぼ同一であるが、1000℃以上で、O₂、流のライフタイムの劣化は無く、むしろ増加する場合が見られたが、O₂、無の場合は、急速にライフタイムが劣化する。O₂、流、HF有の効果に対しては、この実施例も図9の実施例と同様であるが、1000℃ですでに各々の差異が大きく生じている点が異なる。

【0028】HF有とHF無の酸化膜厚差(オングストローム(A)単位)は、酸化温度と酸化時間を変えたとき、下に示すように、ほぼ同一である。HF有とHF無の水準を別々に酸化しても、ライフタイムの測定値に明瞭な有意差が見られるが、もともとライフタイムの測定値そのもののバラツキが大きいため、有意差をより明確にするため、HF有とHF無のウエハを同一ポート内

10

20

30

40

50

で隣り合う溝に交互に置いて同時に酸化し、明瞭に有意

差があることを確認した。

酸化温度 8 0 0 ℃ の場合

酸化時間	3 0 分	6 0 分	1 2 0 分	2 4 0 分
酸化膜厚 (A)	+ 1 . 0 4	+ 1 . 1 5	+ 0 . 7 4	+ 0 . 1 2

酸化温度 9 0 0 ℃ の場合

酸化時間	3 0 分	6 0 分	1 2 0 分	2 4 0 分
酸化膜厚 (A)	+ 0 . 2 9	- 0 . 1 1	- 0 . 2 3	- 0 . 7 5

酸化温度 1 0 0 0 ℃ の場合

酸化時間	3 0 分	6 0 分	1 2 0 分	2 4 0 分
酸化膜厚 (A)	- 0 . 3 8	+ 3 . 3 4	- 2 . 2 5	- 2 . 6 8

酸化温度 1 1 0 0 ℃ の場合

酸化時間	3 0 分	6 0 分	1 2 0 分	2 4 0 分
酸化膜厚 (A)	- 0 . 3 5	- 2 . 1 9	- 3 . 1 1	- 2 . 2 3

【 0 0 2 9 】 O ; 流と O ; 有は、図中に示すように、ライフタイムはほぼ同程度である。O ; 流は、ポートイン中にも酸化膜が形成され続けるので、ドライ酸化による酸化膜の均一性に対しては、O ; 有の方が有利である。上記の実施例では、熱酸化は、膜厚均一性を良好にするため、いずれも酸化温度に対してポート出し入れの時の炉内温度を 1 0 0 ~ 2 0 0 ℃ 低くして昇降温の方法を取った。このため、O ; 流、O ; 有、O ; 無の間で、熱酸化膜の膜厚均一性はいずれも良好で差が無かった。しかしながら、処理時間の短縮のため、石英ポートの出し入れ時の炉内温度を熱酸化温度と同一あるいは同程度にした場合、ポート挿入の工程でポートが石英管内の所定の位置まで入ったとき、石英管の炉口側の温度が最も低下する。ポートの位置での温度でみると、石英管内の奥側の温度低下はほとんど無く、炉口側で温度が数 1 0 ℃ 低下する。特にカンチレバー方式やソフトランディング方式の場合、石英管内に石英フォークや Si C フォークが入るので、炉口側の温度低下が著しい。この状態のまま 1 0 ~ 2 0 分かかって、低下した部分の温度が上昇してきて温度が安定するまでの間、酸化が継続されるので、O ; 流の場合、石英管内奥側と手前側で、実質的な酸化時間、あるいは見方を変えれば、実質的な酸化温度が異なることになる。O ; 無では、この問題は無いが、上記の表面荒れなどの欠陥の問題がある。O ; 有は、ポート挿入時の温度低下、及び温度安定の間に、酸化膜が僅か形成されるのみであるため、酸化膜均一性に効果が大い。ここでは、O ; 有として、窒素希釈の例を示したが、不活性ガスによる希釈でも同様である。

【 0 0 3 0 】 図 1 1 に、ウェット酸化の 1 0 0 0 ~ 1 1 0 0 ℃ の実験例を示す。ウェット酸化のガス流量は、汚染防止を考慮し、水素を 8 S L M、酸素を 1 1 S L M にし、水素燃焼後の合計ガス流量を 1 5 S L M にした。これは、すでに水素燃焼法において侵入空気を防止するためのガス組成比に関して説明した理由による。ドライ酸化と同様、O ; 無は、1 0 0 0 ℃ では O ; 流及び O ; 有に比べて同程度かあるいはライフタイムが劣り、1 1 0 0 ℃ では、O ; 無は急速に劣化する。従って、ウェット

酸化においても、ドライ酸化と同様と考えてよい。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】本発明によれば、電気炉外部からの侵入空気を低減して清浄な雰囲気中で酸化し、酸化前のシリコンウエハ上には、前洗浄に用いられる薬品中に含まれる不純物汚染が残留しないようにするため、前洗浄の最終工程においてウエハ表面は疎水性に保たれ、かつ電気炉内で昇温されて酸化が始まるまでの、ポート挿入時、及び昇温時に、すでに熱酸化膜を形成し始めることによって、シリコン表面の荒れを防止する工程をすることにより、シリコン基板上に清浄な熱酸化膜が形成され、かつ、シリコン基板のライフタイムが向上し、シリコン基板特性の劣化を防止できる。

【 0 0 3 2 】 本発明を L S I の熱酸化法に適用すれば、熱酸化膜の欠陥が低減でき、不純物混入を低減できるので、デバイス特性の向上や L S I の歩留り向上ができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の説明に供する、石英管内窒素ガス流量依存性を示す図である。

【図 2】本発明の説明に供する、エアカーテン用窒素ガス流量依存性を示す図である。

【図 3】本発明の説明に供する、スカベンジャ排風速依存性を示す図である。

【図 4】本発明の説明に供する、3 ステップ窒素ガス流量依存性を示す図である。

【図 5】本発明の説明に供する、3 ステップ窒素ガス・エアカーテンガス流量依存性を示す図である。

【図 6】本発明の説明に供する、3 ステップ窒素ガス・エアカーテンガス流量依存性を示す図である。

【図 7】本発明の説明に供する、ポート速度依存性を示す図である。

【図 8】本発明の説明に供する、空気流入量温度依存性を示す図である。

【図 9】本発明の説明に供する、ドライ酸化とライフタイムの関係を示す図である。

【図 1 0】本発明の説明に供する、ドライ酸化とライフ

11

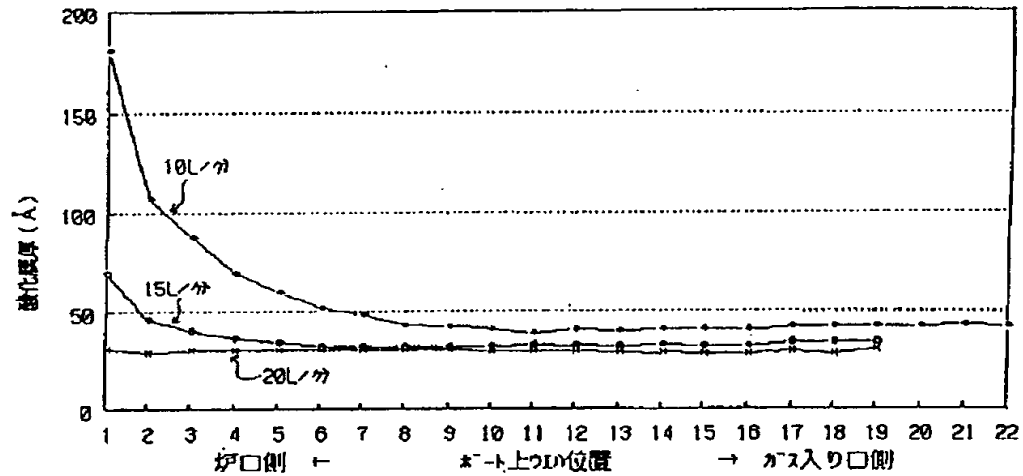
12

タイムの関係（水素アニール有り）を示す図である。

フタイムの関係を示す図である。

【図 1 1】本発明の説明に供する、ウェット酸化とライ

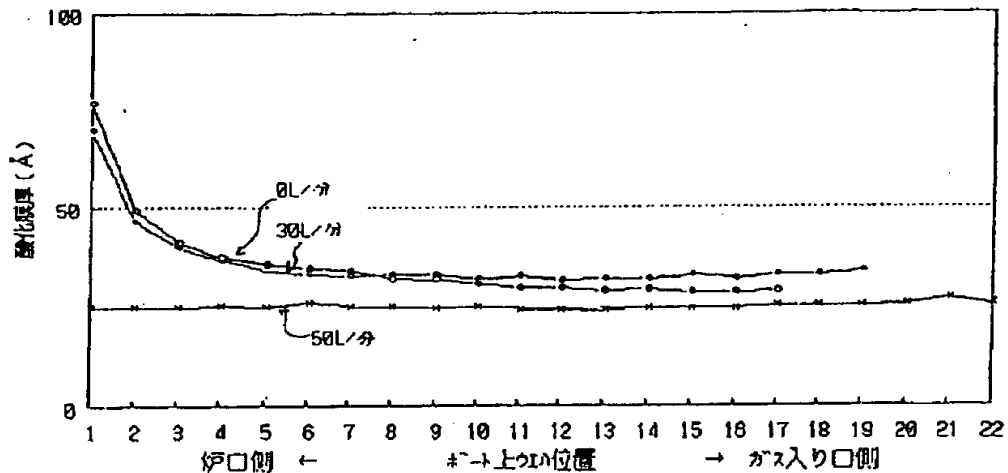
【図 1】



石英管内窒素ガス流量依存性。

(ポート出し入れ速度50mm/分 , 900℃→1000℃60分 →900℃)

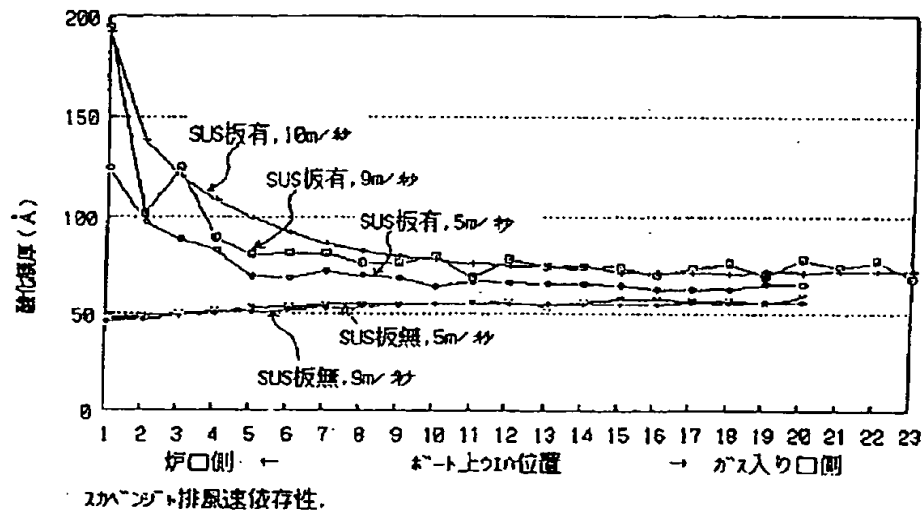
【図 2】



17カーテン用窒素ガス流量依存性。

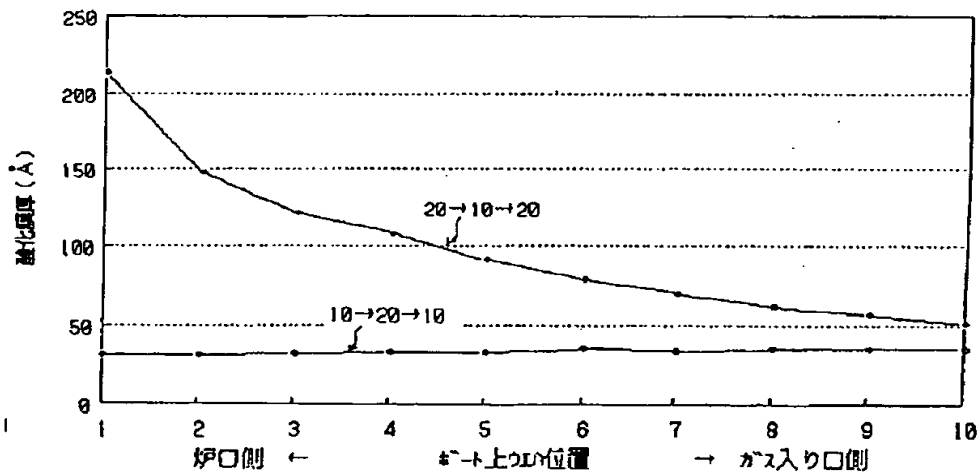
(石英管内窒素ガス流量15L/分 , ポート出し入れ速度50mm/分 , 900℃→1000℃60分 →900℃)

【 図 3 】



(石英管内窒素ガス流量10ℓ/分 , エア・テン用窒素0ℓ/分 , ホート出し入れ速度50mm/分 .)
900℃ → 1000℃ 60分 → 900℃

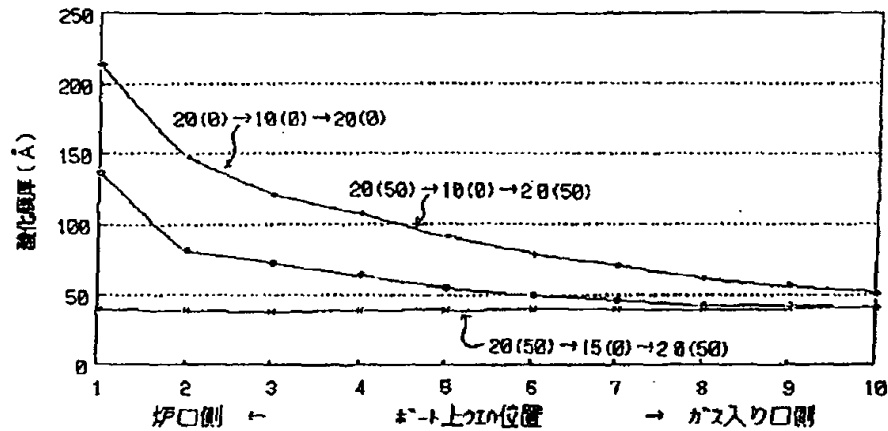
【 図 4 】



32ステップ 窒素ガス流量依存性 (単位: ℓ/分) .

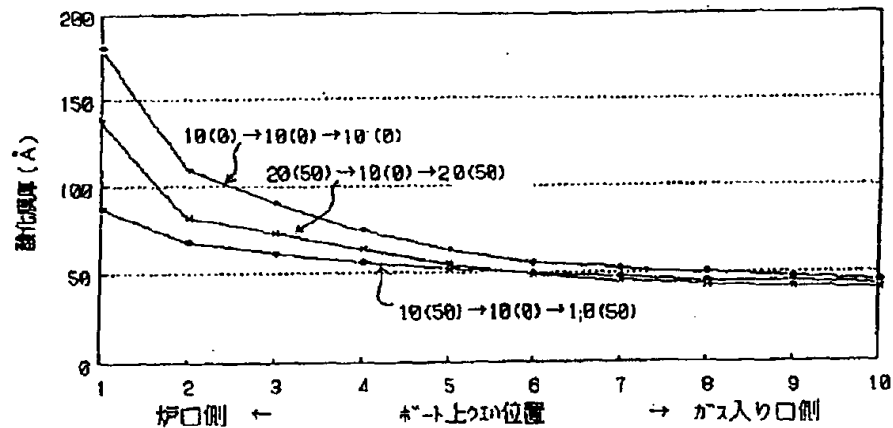
(エア・テン0ℓ/分 , ホート出し入れ速度10~20mm/分 , SUS板有 , 900℃)
→ 1000℃ 60分 → 900℃

【図5】



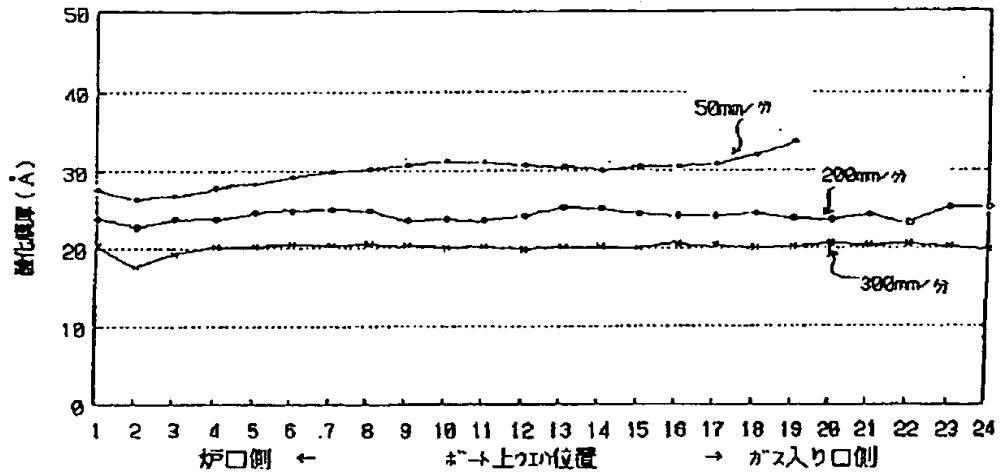
3ステップ 窒素ガス・17カーテンガス流量依存性(単位:レ/カ)。
 第1と第3ステップ(ノードのインとアウトのステップ)のみ17カーテン50レ/カとし第2ステップ(ノードが石英管中央に有り石英ステップ閉)は17カーテンは0レ/カとした。
 ノード速度は10~20mm/分, SUS板有, 900℃→1000℃60分→900℃

【図6】



3ステップ 窒素ガス・17カーテンガス流量依存性(単位:レ/カ)。
 第1と第3ステップ(ノードのインとアウトのステップ)のみ17カーテン50レ/カとし第2ステップ(ノードが石英管中央に有り石英ステップ閉)は17カーテンは0レ/カ。ノード速度10~20mm/分, SUS板有, 第2ステップ10レ/カ一定, 900℃→1000℃60分→900℃

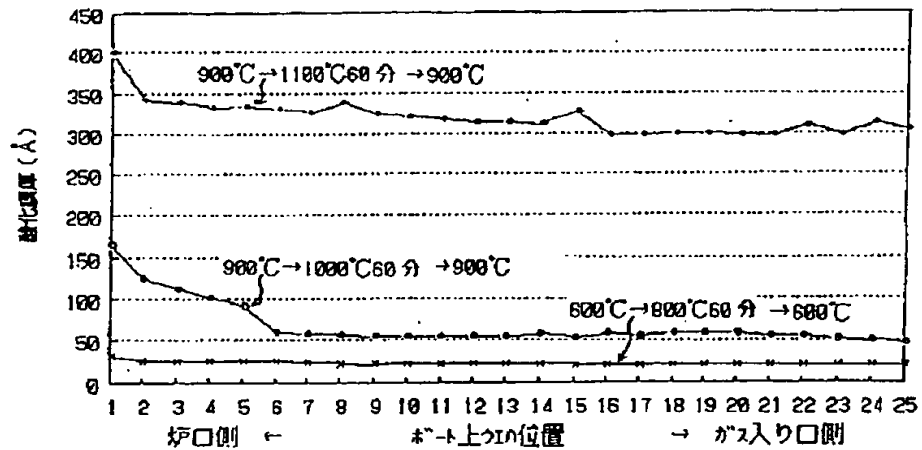
【図 7】



※→速度依存性.

(窒素ガス流量10L/min, 17カーテン0L/min, 900℃→1000℃60分→900℃, 炉口迄は※→出し入れ速度1000mm/min.)

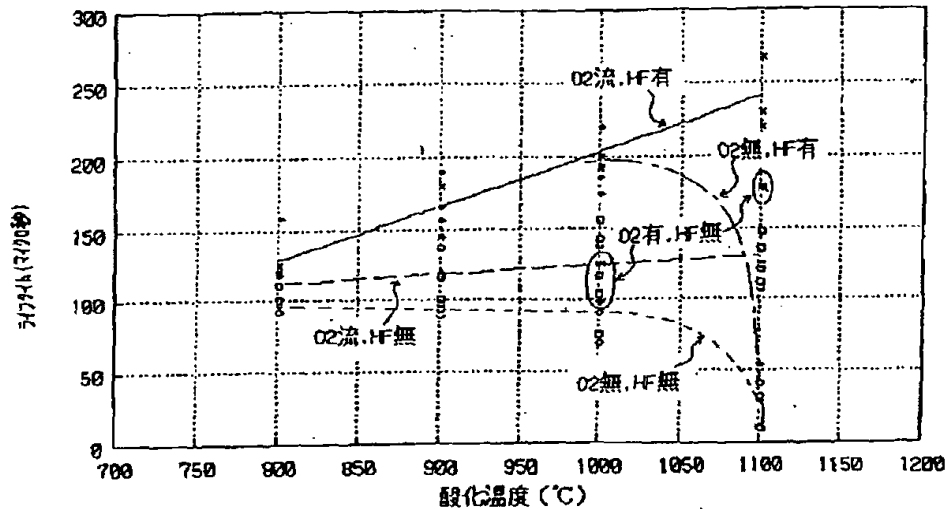
【図 8】



空気流入量温度依存性

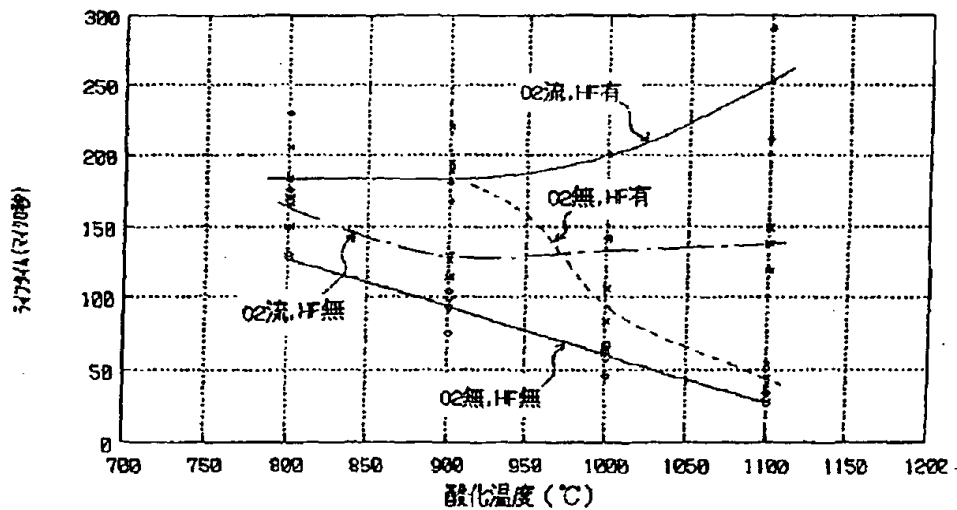
[窒素ガス流量10L/min一定, 17カーテンは0L/min, SUS板有, スパニング→排風速は9m/s ec, ※→出し入れ速度は1100℃処理の時100mm/min で1000℃と800℃処理は20mm/min]

【図 9】



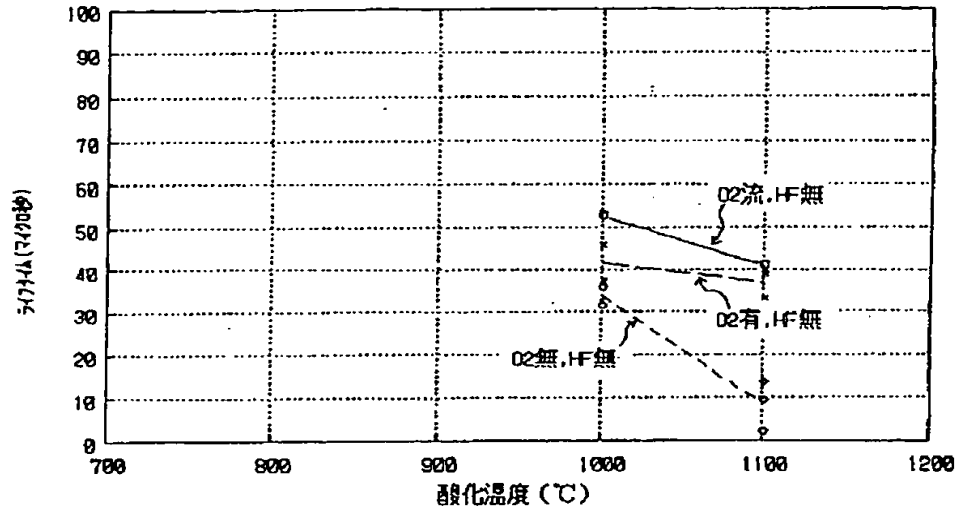
ドライ酸化とライフタイムの関係
 酸化温度 800℃～1100℃、酸化時間 60 分
 S1 ヲエハ 3～5 〇・cm、p (100)
 ヲエハ押入時のガス雰囲気と前洗浄の HF 有無を水準

【図 10】



ドライ酸化とライフタイムの関係
 (水素アニール有り)
 酸化温度 800℃～1100℃、酸化時間 60 分
 S1 ヲエハ 3～5 〇・cm、p (100)
 ヲエハ押入時のガス雰囲気と前洗浄の HF 有無を水準

【図11】



ウェット酸化とライフタイムの関係

酸化温度1000℃～1100℃で、酸化時間60分

SIウエハ3～5Ω・cm、p(100)

リエハ昇入時のガス雰囲気と前洗浄のHF有無を水準

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] this invention can apply a pure silicon oxide to LSI manufacturing process about the technique of forming by the oxidizing [thermally] method on a silicon substrate (silicon wafer).

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] According to this invention, the irruption air from the electric furnace exterior is reduced, and it oxidizes in the pure ambient atmosphere. on the silicon wafer before oxidization In order for the impurity contamination included in the chemical used for pre-washing not to remain, By already beginning to form a thermal oxidation layer at the time of a boat insertion until a wafer front face is kept hydrophobic in the final process of pre-washing, and a temperature up is carried out within an electric furnace and oxidization starts, and a temperature up By taking the process which prevents the dry area on the front face of silicon, a pure thermal oxidation layer is formed on a silicon substrate, and the life time of a silicon substrate improves, and a degradation of a silicon-substrate property can be prevented.

[0032] If this invention is applied to the method of oxidizing LSI thermally, since the defect of a thermal oxidation layer can be reduced and impurity mixing can be reduced, enhancement in a device property and enhancement in the yield of LSI can be performed.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing the nitrogen gas flow rate dependency in a quartz tube.

[Drawing 2] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing the nitrogen gas flow rate dependency for air curtains.

[Drawing 3] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing a scavenger ***** dependency.

[Drawing 4] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing 3 step nitrogen gas flow rate dependency.

[Drawing 5] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing 3 step nitrogen gas and an air curtain quantity-of-gas-flow dependency.

[Drawing 6] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing 3 step nitrogen gas and an air curtain quantity-of-gas-flow dependency.

[Drawing 7] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing a boat speed dependency.

[Drawing 8] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing the amount temperature dependence of airstream ON.

[Drawing 9] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing dry oxidization and the relation of a life time.

[Drawing 10] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing dry oxidization and the relation (hydrogen annealing owner **) of a life time.

[Drawing 11] It is drawing with which an explanation of this invention is presented and in which showing wet oxidization and the relation of a life time.

[Translation done.]

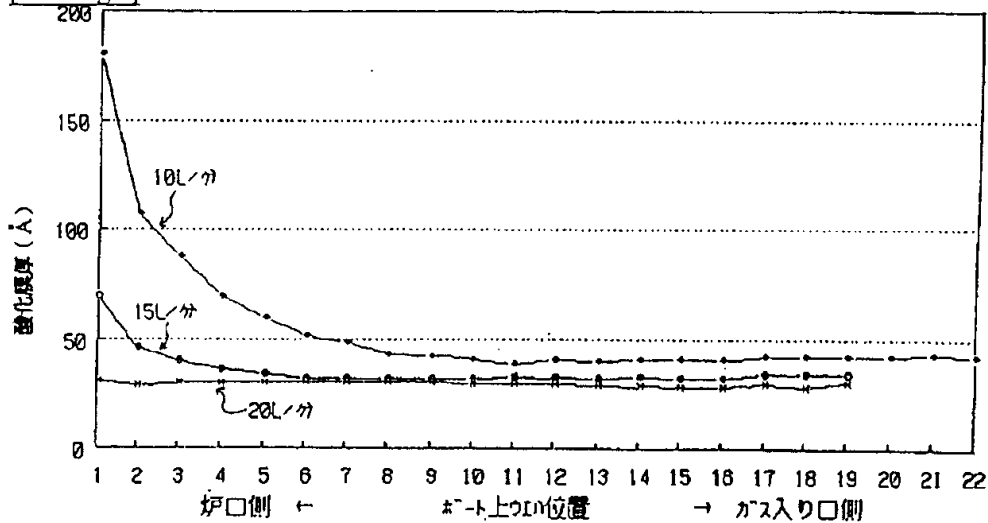
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

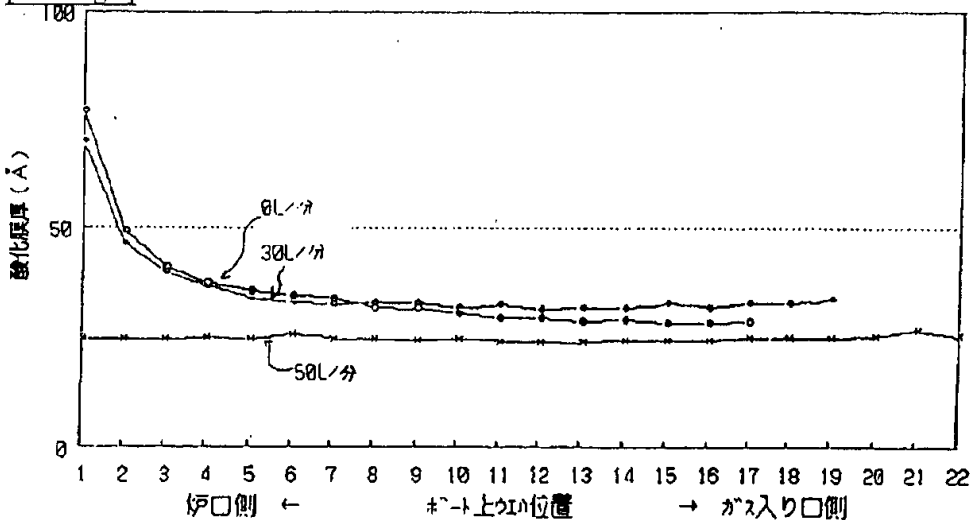
[Drawing 1]



石英管内窒素ガス流量依存性.

(炉口出し入れ速度50mm/分, 900°C→1000°C60分→900°C)

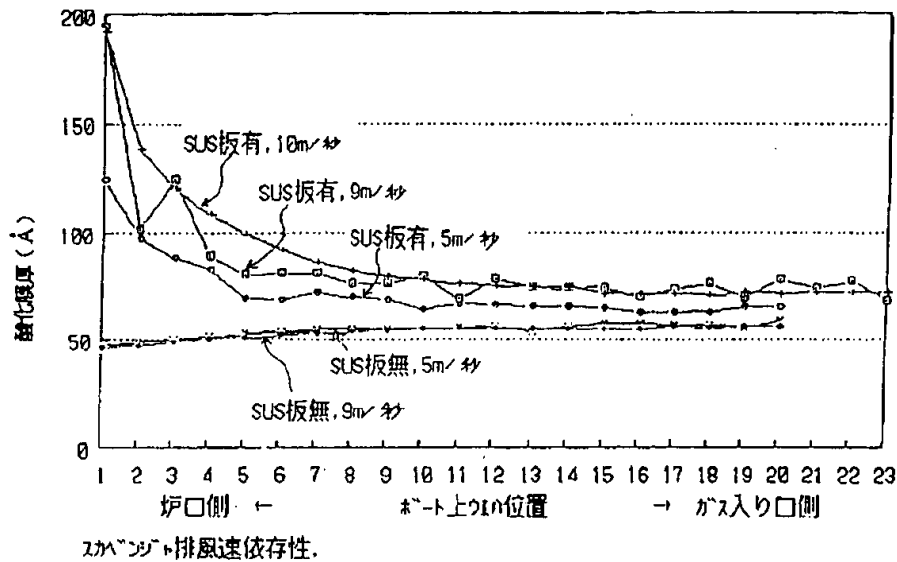
[Drawing 2]



LFA-700用窒素ガス流量依存性.

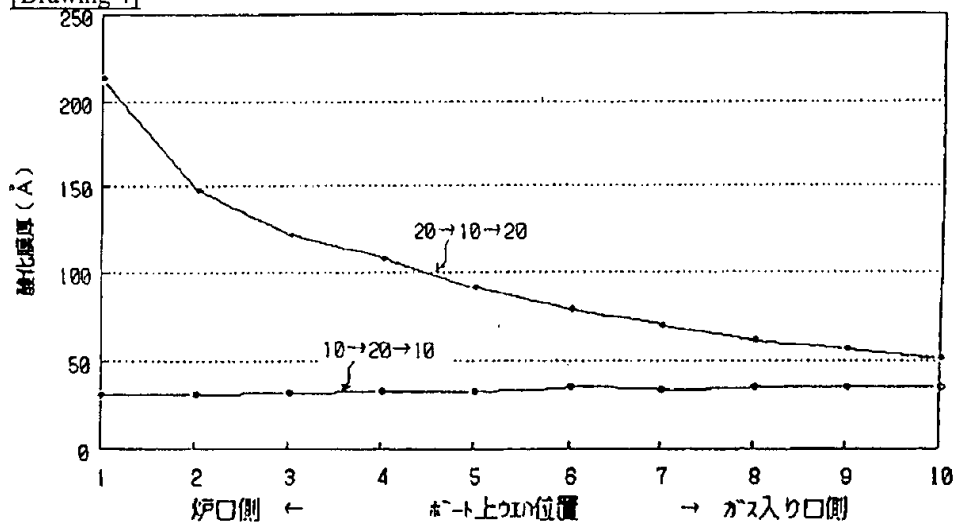
(石英管内窒素ガス流量15L/分, 炉口出し入れ速度50mm/分, 900°C→1000°C60分→900°C)

[Drawing 3]



(石英管内窒素ガス流量10L/分, Iアカーテン用窒素0L/分, ホート出し入れ速度50mm/分)
900°C → 1000°C 60分 → 900°C

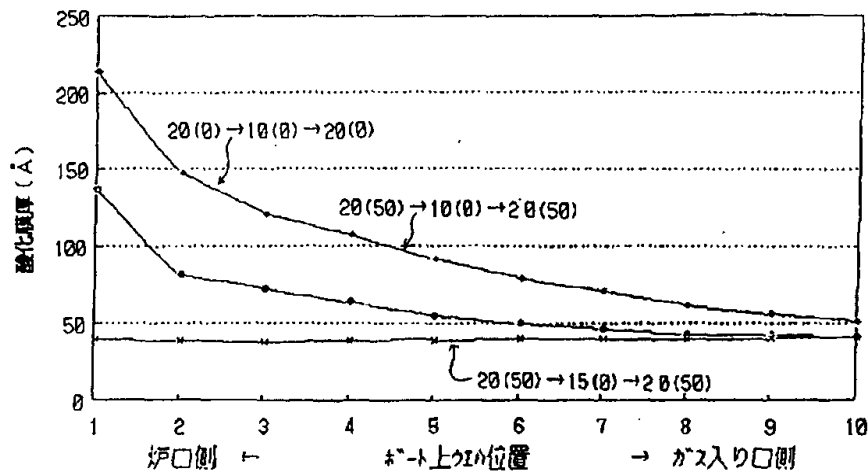
[Drawing 4]



3ステップ窒素ガス流量依存性(単位:L/分).

(Iアカーテン0L/分, ホート出し入れ速度10~20mm/分, SUS板有, 900°C)
→ 1000°C 60分 → 900°C

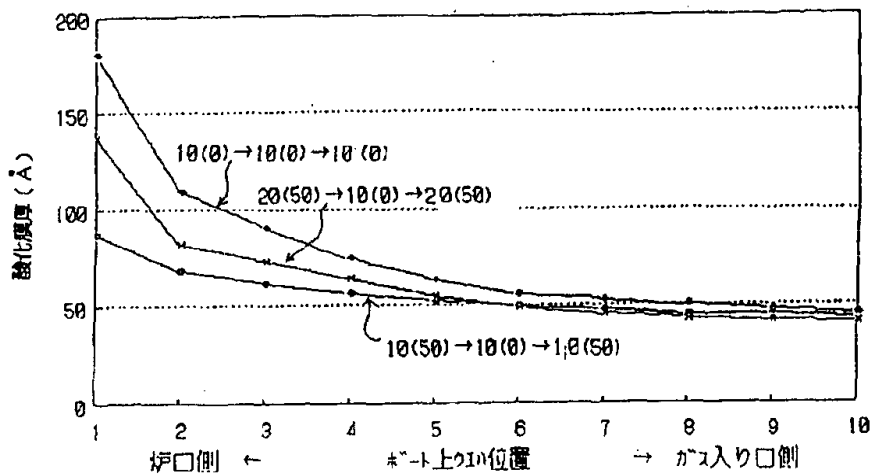
[Drawing 5]



3ステップ窒素ガス・Iアーク・ガス流量依存性(単位:レカ),

第1と第3ステップ(ポートのインとアウトのステップ)のみIアーク50レカとし第2ステップ(ポートが石英管中央に有り石英チップ閉)はIアークは0レカとした。
ポート速度は10~20mm/分, SUS板有, 900°C → 1000°C 60分 → 900°C

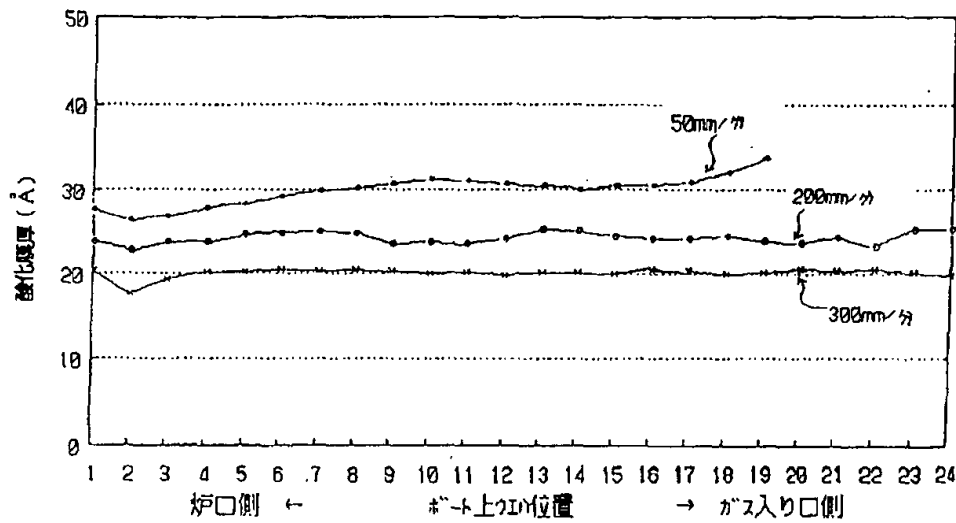
[Drawing 6]



3ステップ窒素ガス・Iアーク・ガス流量依存性(単位:レカ),

第1と第3ステップ(ポートのインとアウトのステップ)のみIアーク50レカとし第2ステップ(ポートが石英管中央に有り石英チップ閉)はIアークは0レカ。ポート速度10~20mm/分, SUS板有, 第2ステップ10レカ一定, 900°C → 1000°C 60分 → 900°C

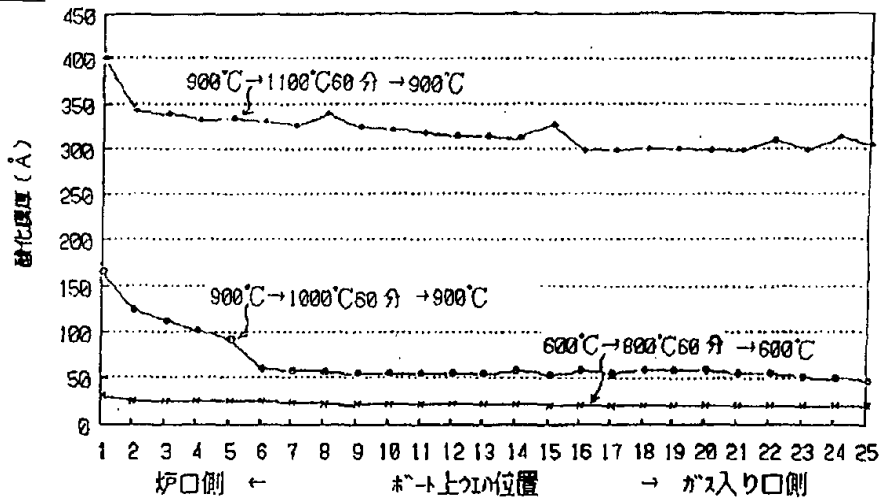
[Drawing 7]



ベルト速度依存性

(窒素ガス流量10L/分, 1アークテン0L/分, 900°C→1000°C60分→900°C, 炉口迄はベルト出し入れ速度1000mm/分)

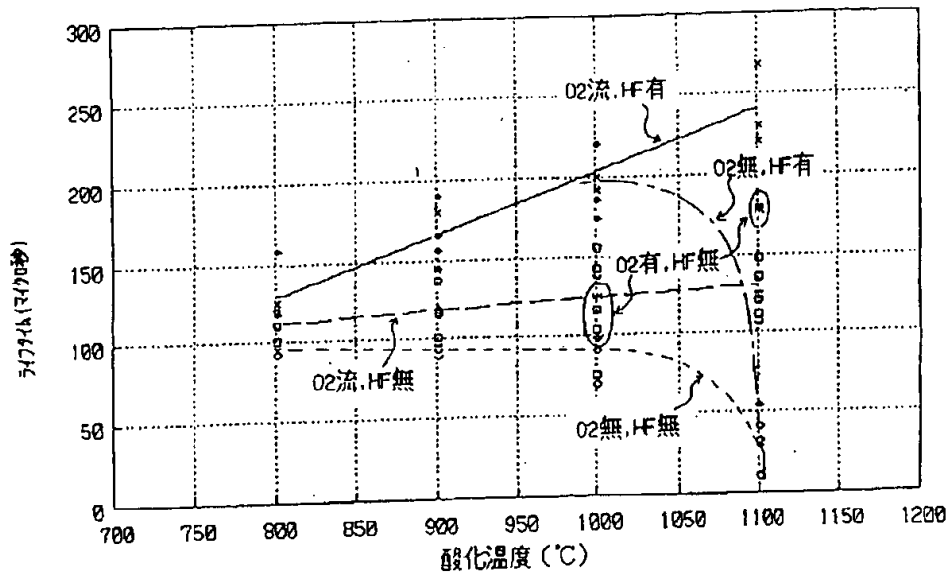
[Drawing 8]



空気流入量温度依存性

(窒素ガス流量10L/分一定, 1アークテンは0L/分, SUS板有, スキャンゾット排風速は9m/s ec, ベルト出し入れ速度は1100°C処理の時100mm/分で1000°Cと800°C処理は20mm/分)

[Drawing 9]



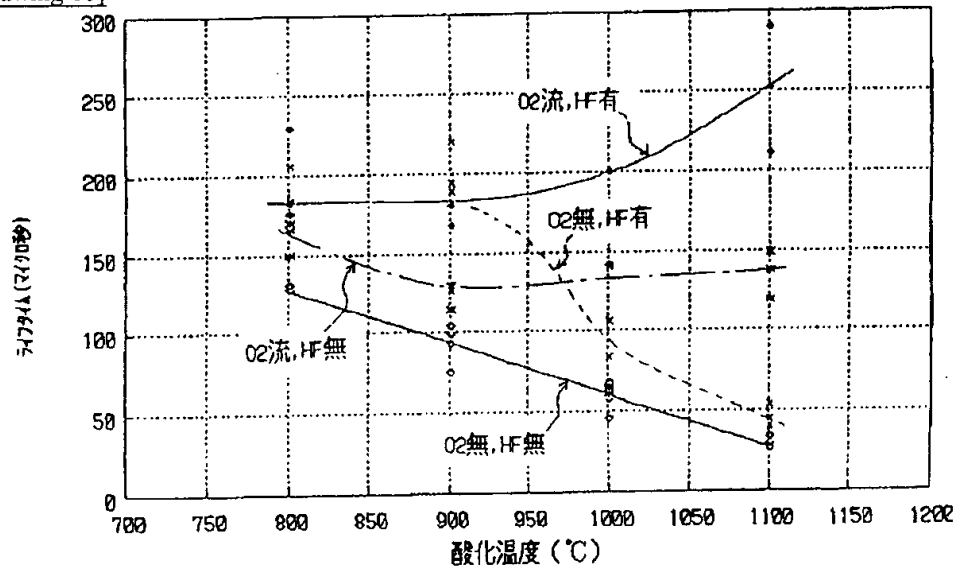
ドライ酸化とライフタイムの関係

酸化温度800℃～1100℃、酸化時間60分

S1ウエハ3～50cm、p(100)

ウエハ挿入時のガス雰囲気と洗浄後のHF有無を水銀

[Drawing 10]



ドライ酸化とライフタイムの関係

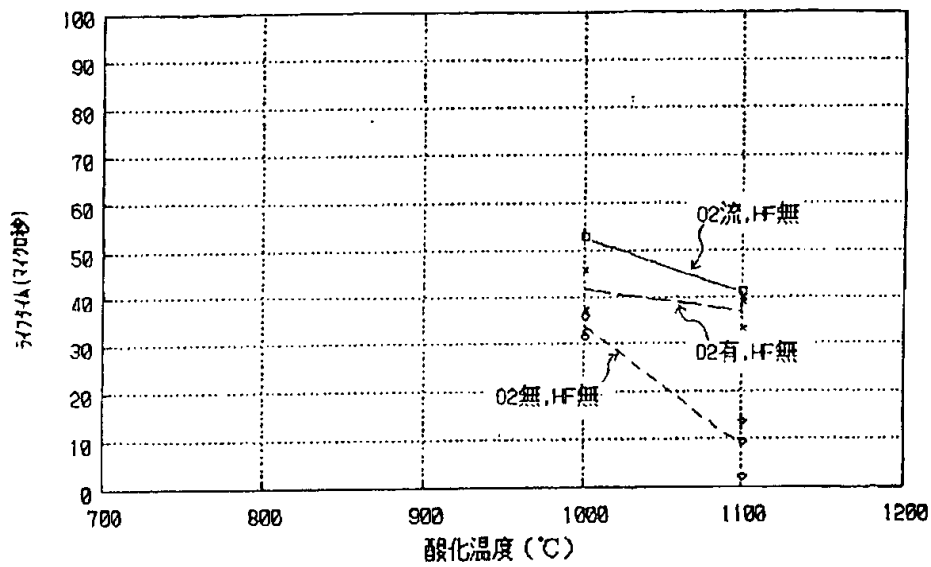
(水素アニール有り)

酸化温度800～1100℃、酸化時間60分

S1ウエハ3～50cm、p(100)

ウエハ挿入時のガス雰囲気と洗浄後のHF有無を水銀

[Drawing 11]



ウェット酸化とライフタイムの関係

酸化温度1000℃～1100℃、酸化時間60分

51ウェハ3～5Ω・cm、p(100)

ウェハ押入時のガス雰囲気と前洗浄のHF有無を水準

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention can apply a pure silicon oxide to LSI manufacturing process about the technique of forming by the oxidizing [thermally] method on a silicon substrate (silicon wafer).

[0002]

[Description of the Prior Art] In the manufacturing process of LSI, the thermal oxidation and annealing using the electric furnace are used abundantly to the silicon wafer. In that case, for the pollution control of a silicon wafer, the quartz tube of a high grade and the quartz boat for wafer loading are used, nitrogen, oxygen, and hydrogen of a high grade which were refined are used, and annealing and thermal oxidation are performed. Thus, membranous quality of the thermal oxidation layer which flowed easily and in large quantities in the quartz tube for the ground which the air by which it is not refined besides the quartz tube in the case of the horizontal-type electric furnace currently used usually widely in spite of paying extraordinary attention to purity, such as a component of an electric furnace, and also carrying out management describes below, became the cause of contamination of a silicon wafer or was formed on the silicon wafer is affected.

[0003] The path in which air flows in a quartz tube has only a throat side. A gas inlet side is connected from a gas-purification machine for stainless steel nature SUS piping to the splice to a quartz tube, and a splice is a product made from Teflon, sealing nature is kept good by each, and air cannot flow. In a throat side, in a usual horizontal-type electric furnace, air enters conversely from the gas outlet established in the quartz cap by a quartz cap being opened when a wafer goes a quartz tube in and out even when that air enters in large quantities in a quartz tube **** or a wafer entered in a quartz tube and the quartz cap had closed. The grade of an inflow of this air is determined by ***** of the scavenger who consists of a quantity of gas flow which flows the inside of a quartz tube, and an exhaust port prepared near the throat, the degree of sealing of the quartz cap of a quartz tube, the sealing nature of the lid made from SUS in a scavenger's outside (it is hereafter called SUS plate), etc.

[0004] The trouble produced by using a scavenger and SUS plate is described below.

[0005] A scavenger's purpose is for throwing away into a scavenger a lot of heating values which come out from a quartz tube in order to exhaust, after making enough into low concentration the gas which comes out not only from mere exhaust air of the gas which comes out from the throat of a quartz tube but from a quartz tube and changing it into the safe status, diluting with a lot of air, without throwing away into an end station side, in order for the temperature by the side of the end station of kiln not to go up beyond the need. If temperature of kiln is made high 1000 degrees C or more and the heating value from kiln is thrown away into an end station side, equipment or its part of receipts-and-payments-related quartz boat in an end station side will become an elevated temperature, and it will become the origin of the trouble on employment of equipment by thermal deformation etc. For this reason, a scavenger's ***** is not made not much small, but takes a margin, and is taken. [sufficiently large] And although ***** adjustment of a scavenger is controllable by opening-and-closing angle adjustment of a shutter, a high control or a high stability, and repeatability are not expectable.

[0006] In order to cover the thermolysis from the above-mentioned quartz tube on the outside of the scavenger by the side of a throat, SUS plate is usually used for the safety of a throat side area when hydrogen-explosion accident occurs, when using hydrogen by the hydrogen-burning method etc. SUS plate is also closed, when a wafer carries out the completion of an insertion into a quartz tube and a quartz cap closes. Although it will balance in flow rate if the quantity of gas flow which comes out from a quartz tube as the style [a scavenger] of ** is equal when SUS plate changes into the sealing status completely, for the above-mentioned ground, the law of a scavenger's ***** is far large, therefore near the outside of the gas outlet of a quartz tube will be in the negative pressure status, and a scavenger's air flows in into a quartz tube.

[0007] It does not have general structure, although the structure leaned to the bottom of the slant by the side of the throat of a quartz tube and the structure which established the nitrogen-purge room in the throat are devised in order to prevent an inflow of the air of **** outside a quartz tube conventionally. Moreover, in order to prevent these faults recently, the vertical-mold kiln with a loading lock is being introduced, and the number of use is extended quickly. However, there is no change in the horizontal-type electric furnace which spread widely and had still generally been used in the past being in use in a production line. When a wafer goes in and out from kiln in a hot temperature field especially from 1000 degrees C, since the horizontal-type electric furnace has the advantage that distortion seldom goes into a wafer compared with a vertical-mold electric furnace since change of temperature is loose, it is not in the status immediately transposed to a vertical-mold electric furnace extensively.

[0008] Although a quartz tube, a quartz boat, gas, etc. were made into the extraordinary high grade, the conditions which reduce

the time of air flowing easily in a quartz tube from a throat side, and making a wafer pollute, or having the structure which was described above, and which degrades quality of an oxide film, and air flowing, and an inflow of air in a usual horizontal-type electric furnace were not [like] clear until now. A quantity of gas flow is determined by clarifying this.

[0009] After deciding the above-mentioned quantity of gas flow, it is necessary to decide the type of gas when inserting a wafer in an electric furnace, and the conditions of pre-washing to be the formation technique of a silicon thermal oxidation layer. If this does not evaluate the property of the silicon thermal oxidation layer containing the property of a silicon substrate, it is not decided. As a conventional appraisal method, the isolation voltage by the thickness homogeneity, the pinhole, or MOS capacitor of the formed oxide film, the trap in an oxide film, and evaluation of an interface property are performed, and, generally the technique of feeding back this result to the formation technique of a thermal oxidation layer was performed. However, before many man days feed back evaluation by MOS capacitor to making a sample to device conditions for such a reason, it will require time. Moreover, since the influence of an electrode process came out to MOS capacitor property, it was very difficult to make clear the level of fine processes, such as a type of gas when inserting a wafer in an electric furnace, and correspondence of MOS capacitor property.

[0010]

[Objects of the Invention] An inflow of the air from the exterior of a quartz tube is suppressed low, pollution mixing from the exterior is prevented, a thermal oxidation layer is formed in the pure ambient atmosphere, and the life time of a silicon substrate forms the silicon thermal oxidation layer with few defects greatly.

[0011]

[Example] As technique of evaluating an inflow of air, there are technique of measuring a dew-point about each location from the throat side in a quartz tube and the technique of measuring the oxidization thickness formed on a raise in basic waxes Si wafer in nitrogen. By this invention, the latter technique estimated the inflow of air. After processing in the inside of the nitrogen within an electric furnace, if Si wafer is left in air, oxygen and the moisture in air will stick to a wafer front face in connection with the passage of time, and the thickness-measurement value in an ellipsometer will increase. Therefore, in the following processings, immediately after the wafer had come out of the electric furnace, it measured by the ellipsometer, without keeping time.

[0012] When the flow rates of the nitrogen which passes the inside of a quartz tube are 10SLMs (a part for liter/), as the oxidization thickness formed on raise in basic waxes Si is shown in drawing 1, the oxide film of the wafer near the throat side of a quartz tube is about 180A, falls quickly as it goes to the interior of a quartz tube, and is fallen and attached to an about 40-50A fixed thickness. There are many amounts of the air which flowed so that it was close to the throat side (it is hereafter called irruption air), and such thickness change shows that the air (it is hereafter called remains air) of a certain rate is mixing in the interior of a quartz tube. What totaled irruption air and remains air is made to call it inflow air. Since inflow air causes [of a wafer or a quartz tube] contamination, it needs to lose the oxidization thickness by irruption air or remains air. However, in drawing 1, receipts and payments of a boat were 900 degrees C, and after the boat entered into the quartz tube, they carried out a temperature up, and stable back 1000 degree-C annealing for 60 minutes to 1000 degrees C.

[0013] Although it is necessary to enlarge the quantity of gas flow which passes the inside of a quartz tube 20 or more SLMs in order to prevent irruption air as shown in drawing 1, if it sees in detail, it is not clear, after going into a quartz tube, when the boat which irruption air arose when or carried the wafer is going the quartz tube in and out. Although irruption air will disappear from the position of the wafer on a quartz boat as transient state until it is pushed aside by irruption air at a throat side, and it goes, and remains air also decreases gradually and inflow air will be driven out completely as shown in drawing 1 if the nitrogen flow rate in a quartz tube is increased, the status that irruption air remains is in the quartz tube of throat approach. Although it is necessary to increase the quantity of gas flow in a quartz tube even to a considerable amount in order to also lose this irruption air, by desirable technique, there is nothing in respect of the temperature homogeneity in a quartz tube, and temperature-control nature. Since the amount of [by oxide-film thick evaluation of the wafer on a quartz boat] remains air oxidizes also at the time of boat receipts and payments so that it may mention later, a quantity of gas flow cannot be enlarged or it cannot be prevented only by the existence of an air curtain or SUS plate, either. Therefore, this invention describes only the prevention technique of irruption air.

[0014] As technique of preventing irruption air, there is technique near the gas outlet by the side of the throat of a quartz tube is made full [technique] of nitrogen, and this technique is usually called air curtain. In addition, even if it calls it an air curtain, not air but high-grade nitrogen [finishing / refining] is used. If the nitrogen flow rate in a quartz tube is set to 155SLMs and the nitrogen flow rate of an air curtain is made to increase as shown in drawing 2, although it is yet ineffective in 30SLM, irruption air can be prevented in 50SLM. However, the step in which irruption air has occurred also in this case is not clear. Since an air curtain is not the technique of pouring direct nitrogen for the inside of a quartz tube in large quantities, it does not start a problem to the temperature homogeneity in a quartz tube. For floor space reduction, when a number tube is usually made in piles up and down and a horizontal-type electric furnace also passes 50SLMs for every tube, in the case of the four step kiln of a four step pile, 200SLMs also need to pass high-grade gas [finishing / refining] only with an air curtain, and it has the fault of consuming a quantity of gas flow too much.

[0015] Next, a scavenger's ***** and the relation between SUS plate and irruption air are described. The relation between the existence of SUS plate and a scavenger's ***** is shown in drawing 3. Of course, quartz caps are all level installation. When there is no SUS plate, there is no irruption air. The amount of irruption air increases so that irruption air arises and scavenger ***** is made to increase, when there is an SUS plate also by the same *****. Since SUS plate is also simultaneously closed when in the case of this example a quartz cap and SUS plate are connected, and move simultaneously and a quartz cap closes, the

effect of SUS plate existence appears, when a quartz cap closes. If it puts in another way, in SUS ***** , when a quartz cap closes, SUS plate is also closed, near a scavenger serves as negative pressure, and it turns out that irruption air increases rapidly. That is, it turns out that irruption air is produced after closing a quartz cap.

[0016] in order to carry out the step which irruption air produces for whether being down by the technique of further others at the time of SUS ***** , the result which divided into three steps of "time of boat insertion" ->"while boat is set in quartz tube and quartz cap has closed" -> (at "the time of a boat cash drawer"), and changed the quantity of gas flow is shown in drawing 4 When the nitrogen flow rate of three steps is changed with 20SLM->10SLM->20SLM, there is irruption air, and after a quartz cap closes since there is no irruption air when it changes with 10SLM->20SLM->10SLM, when there are few quantities of gas flow, but irruption air arises. If it puts in another way, there will be no irruption air in being decided by the size of a quantity of gas flow when the boat is going in and out, and a boat will mainly be determined by the quantity of gas flow after a quartz cap closes in a quartz tube.

[0017] The size of the amount of the air with which the grade of irruption air flows in a quartz tube at the time of boat receipts and payments is also related. Though a quantity of gas flow when a boat enters and a quartz cap closes is set to 20SLMs and the flow rate of an air curtain is set to 0SLM, as shown in drawing 5 , if the air curtain flow rate at the time of boat receipts and payments is increased to 50SLMs, the amount of irruption air will decrease. It turns out that how air is driven out for the direction which reduced the inflow of the air into the quartz tube at the time of receipts and payments of a boat after this after a quartz cap closes is early. Moreover, when the nitrogen of the 2nd step is set to 15SLMs, it turns out that there is no irruption air. In air curtain 0SLM and nitrogen 15SLM, when the inflow grade of the air at the time of boat receipts and payments is decreased although there is irruption air as shown in drawing 1 , it turns out that irruption air is lost. Although there is an effect of an air curtain when drawing 6 sets the 2nd step to nitrogen 10SLM, it is shown that irruption air cannot be lost even if it makes the flow rate at the time of boat receipts and payments increase. If the 2nd step which the quartz cap closed is set to 20SLMs even if the air at the time of boat receipts and payments flows in a quartz tube the above result, although the air which flowed can be driven out At the time of 15SLMs, although the capacity to drive out declined, even if it could ***** by reducing the amount of the air into which it flows at the time of boat receipts and payments and it reduced the airstream close at the time of boat receipts and payments in 10SLM, when a quartz cap closes, it turns out that air enters.

[0018] In the wet oxidization by the hydrogen-burning method, since the relation between the above various quantities of gas flow and irruption air can seldom enlarge a steam flow rate for the following grounds, it becomes important especially. If in the case of a hydrogen-burning method a hydrogen flow rate is increased too much in order to make the flow rate of a steam increase, since hydrogen flame will need become large too much, the quartz nozzle nose of cam of a hydrogen diffuser will need deform for a short time, it will be necessary to exchange a quartz nozzle frequently and deformation of a quartz nozzle, on the other hand, changes the blowdown status of hydrogen flame, influence comes out to the temperature distribution in a quartz tube. Moreover, if hydrogen flame becomes large too much, hydrogen flame will hit a certain location of a quartz-tube wall, that will fuse alternatively, and the trouble where a hole opens will be caused. In order to hold down the above-mentioned ground to a hydrogen flow rate from the size of hydrogen flame to 8SLMs in the case of this example and to set a sum quantity of gas flow to 15 or more SLMs on irruption air prevention, the oxygen flow rate was set to 11SLMs. Consequently, in 8SLMs and an oxygen flow rate, within a quartz tube, 7SLMs and a sum flow rate serve as [a steam flow rate] 15SLMs. From drawing 1 , irruption air can be lessened very much by setting a sum flow rate to 15SLMs. Moreover, on "O2 ***" conditions of the example described later, when it carries out to a total of 22 SLMs of nitrogen 20SLM and oxygen 22SLM and a sum quantity of gas flow when a quartz cap closes is set to 15SLMs, when setting an air curtain to 50SLMs only at the time of wafer receipts and payments, the irruption air at the time of wet oxidization can be prevented from drawing 5 .

[0019] Since the oxidization thickness by remains oxygen will decrease gradually as shown in drawing 7 if the receipts-and-payments speed of a boat is increased, it turns out that the oxide film is formed on a wafer also at the time of boat receipts and payments. In order to have oxidized with air and to attain the much more pure ambient atmosphere, as for this, it is desirable to take a boat in and out as much as possible for a short time. However, if a receipts-and-payments speed is enlarged too much, since the front face of a wafer, a rear face, a center, and the temperature gradient of a periphery will become large, big stress will be applied to a wafer and it will become easy to generate crystal defects, such as a slip, with the electric furnace of structure, the oxide-film formation at the time of receipts and payments cannot usually be prevented. In addition, drawing 7 is the example of SUS nothing.

[0020] The oxidization thickness by remains air is formed also at the times other than the time of boat receipts and payments. After a quartz cap closes since this thickness will increase greatly from 20A by about 300A, if 1100 degrees C of the heat treatment temperature in the 2nd step are made high from 800 degrees C as shown in drawing 8 , it turns out that the remains air other than irruption air exists. At about 800 degrees C, although a not much clear change does not have an oxidization thickness according [temperature] to irruption air and remains air for a parvus reason, if it becomes about 1100 degrees C, oxide-film thick [by remains air / itself] will become large. Therefore, 1000 degrees C separates contribution of irruption air and remains air, and it is easy to evaluate them.

[0021] Although carried out to setting a quantity of gas flow to 15 or more SLMs fundamentally in the following oxidization conditions, and reducing irruption air as much as possible, although the quantity of gas flow which can prevent irruption air became clear the above result, in order to carry out much more pure oxidization conditions, it is not desirable to apply the conditions which can prevent irruption air by using an air curtain at the time of boat receipts and payments until it says.

[0022] The wafer front-washed raise in basic wages Si immediately after purchase opening, and it changes the electric furnace

into the standby status during washing, and it oxidized thermally immediately, without keeping the time after washing, and it measured the life time by the non-contact life-time appraisal method after the oxidization end, without this also placing time. When removing a wafer by oxidization end, neither the chuck nor the stage is touching a wafer side only by a pincette describing around a wafer. Processes are only three processes of pre-washing -> thermal oxidation -> life-time measurement, and achieved results for a short time extremely.

[0023] By the non-contact appraisal method by time constant measurement of the carrier injection by the infrared laser, and decrement of reflective microwave, the life time of a silicon substrate fixed the laser current, and measured it. By a life time increasing, when the specific resistance of a silicon wafer increased, although in the case of the same specific resistance the n type wafer of a life time is larger than p type wafer and the size difference clear to a life time was seen by the *****-mosquito, it fixed to the wafer of a certain *****-mosquito in this example, and p type (100) 3-5ohmcm and O_i concentration $9.9.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ were used. Although the wafer was desirable since the influence of the finishing status on the back did not have the direction of a double-sided mirror, in this example, the usual wafer of an one side mirror used by SLI manufacture was used. The life time measured from the front-face side is larger than the life time measured from the rear-face side about 8%. Rear face SiO₂ If it measures immediately after elimination by fluoric acid, compared with a fluoric acid dirty front, the life time measured from the front-face side will fall to about 60%, and the life time measured from the rear-face side will fall to about 40%. Moreover, rear face SiO₂ The variation in a life time increases and the repeatability of the removed wafer is also bad. Therefore, this example is a rear face SiO₂. It left as it was and the life time was measured from the wafer front-face side (mirror side). Although, as for the wafer with a large life time, the life time for a center section of a wafer becomes large uniformly, compared with a circumference fraction, as for a parvus wafer, the life time for a center section becomes [a life time] small. Here, the average of wafer side interior division cloth was made into the efficiency-life time.

[0024] in order to prevent or reduce irruption air when oxidizing a wafer, after a wafer enters in a quartz tube and closes in a quartz cap -- the time of dry oxidization -- O₂ accepting it -- coming out -- the passage of the above-mentioned [the time of 20SLMs and wet oxidization] -- H₂ 8 -- SLMs and O₂ It was made 11SLMs. Oxidization temperature made 800-1100 degrees C and oxidization time 1 - 4 hours. As gas ambient atmosphere when inserting a wafer into an electric furnace, the case of only nitrogen is carried out to calling the case of only "O₂ ***" and oxygen "O₂ style" for the case of the oxygen of "O₂ nothing" nitrogen dilution. As an example, nitrogen 20SLM and "O₂ ***" set it as mixture of nitrogen 20SLM and oxygen 2SLM, and "O₂ style" set "nothing [O₂]" to oxygen 20SLM, and it compared these three levels. Pre-washing of thermal oxidation should let washing which put in the process of fluoric acid processing as "HF existence" in the process of a hydrochloric acid and ammonia and "hydrogen-peroxide-solution" -> rinsing -> "hydrogen-peroxide-solution" -> rinsing -> "existence of fluoric acid processing" -> rinsing generally known as a cleaning method of Si wafer, and let the abridged conditions be "nothing [HF]." In HF **, the wafer front face after pre-washing is hydrophobic. On the other hand, since nothing [HF] is ended by the hydrochloric acid and hydrogen-peroxide-solution -> pure-water washing, the wafer front face is hydrophilic. Moreover, since it checked that the existence of hydrogen annealing after thermal oxidation did not have influence in the measured value of a life time when dry oxidization and wet oxidization shake the level within the same processing, the difference by the level of the life time of the following examples is considered not to see change of an interface level density.

[0025] The example of 1/60 oxidization time of dry oxidization is shown in drawing 9. O₂ A style and O₂ If nothing is compared, although oxidization temperature of the life time is almost the same below 1000 degrees C, at 1100 degrees C, it is O₂. The life time of a style is on the extension wire of data 1000 degrees C or less, and there was no degradation of a life time. On the other hand, it is O₂. At 1100 degrees C, a life time deteriorates quickly, and nothing is O₂. The differentiation with a style becomes very remarkable. After making a boat insertion and the temperature up to 1100 degrees C in the ambient atmosphere of only nitrogen and stabilizing the temperature in 1100 degrees C as a cause of a life-time degradation, by the time it changes to oxygen 20SLM, it will set at 1100 degrees C, and it is Six Oy Nz. It is considered to be the cause that a thin layer is formed, or SiO with high vapor pressure is formed, and detailed owner ** arises on a silicon front face. Actually, although a surface dry area is not produced to 1000 degrees C in the case of annealing only in the inside of the nitrogen of raise in basic wages Si, at 1100 degrees C, surface owner ** arises and the correlation with a fall of a life time can be considered. Moreover, O₂ ** is O₂. The result equivalent to a style is shown.

[0026] HF ** has the remarkable increase in a life time to nothing [HF], and this inclination is the same to 1100 degrees C as oxidization temperature becomes high at the oxidization temperature of 800 degrees C, although nothing [HF] and the life time of HF ** are almost of the same grade. The conditions of HF ** are good the above result. As the above-mentioned [nothing / HF], the front face after pre-washing is a hydrophilic property, and the low-grade silicon oxide produced on Si wafer during washing of "ammonia and hydrogen peroxide solution" and "a hydrochloric acid and hydrogen peroxide solution" has become the fall factor of a life time after ending thermal oxidation. As a cause, in a low-grade oxide, although it is a high grade, the impurity contained in a chemical is incorporated and this is considered to be the cause of a life-time fall. Since this impurity is removed, the wafer with which fluoric acid processing was performed is considered that a life time increases. It is O₂ from this example. It is O₂ from nothing. A life time is [the HF **] larger than nothing [HF], and the style is better.

[0027] Other examples of dry oxidization are shown in drawing 10. Although all oxidization time is 60 minutes, hydrogen processing is carried out after oxidization. In the case of this example, oxidization temperature is O₂ below 900 degrees C. A style and O₂ It is O₂ although it is 1000 degrees C or more although the life time of nothing is almost the same, and the case where there was no degradation of the life time of O₂ style, and it increased rather was seen. In the case of nothing, a life time deteriorates quickly. O₂ To the effect of a style and HF **, although this example is the same as the example of drawing 9, the

points which are 1000 degrees C and each differentiation has already produced greatly differ.

[0028] When oxidation temperature and oxidation time are changed, the oxide-film thick difference (angstrom (A) unit) of HF ** and HF nothing is almost the same as shown below. In order to clarify a significant difference more since the variation in the measured value of a life time itself is large from the first, although a significant difference clear to the measured value of a life time is seen even if it oxidizes the level of HF ** and HF nothing separately, the wafer of HF ** and FH nothing was put on the slot which adjoins each other within the same boat by turns, and it oxidized simultaneously, and checked that there was a significant difference clearly.

In the case of 800-degree C oxidation temperature, oxidation time 30 minutes 60 minutes 120 minutes 240 minute oxidation thickness (A) +1.04 +1.15 +0.74 In the case of 900-degree C +0.12 oxidation temperature, oxidation time 30 minutes 60 minutes 120 minutes 240 minute oxidation thickness (A) +0.29 -0.11 -0.23 In the case of 1000-degree C -0.75 oxidation temperature, oxidation time 30 minutes 60 minutes 120 minutes 240 minute oxidation thickness (A) -0.38 +3.34 -2.25 In the case of 1100-degree C -2.68 oxidation temperature, oxidation time 30 minutes 60 minutes 120 minutes 240 minute oxidation thickness (A) -0.35 -2.19 -3.11 -2.23 [0029] O2 A style and O2 As ** is shown all over drawing, the life time is almost of the same grade. O2 A style is O2 to the homogeneity of the oxide film by dry oxidation since an oxide film continues being formed also all over boat in. The ** is more advantageous. In the above-mentioned example, all made low 100-200 degrees C of the temperature in kiln at the time of boat receipts and payments to oxidation temperature, and thermal oxidation took the technique of rising and falling temperature for them, in order to make thickness homogeneity good. For this reason, O2 style and O2 ** and O2 Between nothing, each thickness homogeneity of a thermal oxidation layer was good, and did not have a difference. However, when temperature in kiln at the time of receipts and payments of a quartz boat is made identically to thermal oxidation temperature, or of the same grade for compaction of the processing time and a boat enters to the position in a quartz tube at the process of a boat insertion, the temperature by the side of the throat of a quartz tube falls most. If it sees at the temperature in the position of a boat, there will almost be no temperature fall by the side of the back in a quartz tube, and temperature will fall by several 10 degrees C by the throat side. Since a quartz fork and SiC fork enter in a quartz tube especially in the case of a cantilever method or a soft-landing method, the temperature fall by the side of a throat is remarkable. Since oxidation is continued until the temperature of the fraction which took 10 to 20 minutes and fell with this status rises and temperature is stabilized, it is O2. If substantial oxidation time or a view is changed by the near side the back side in a quartz tube in the case of a style, substantial oxidation temperature will differ. O2 In nothing, although this problem does not exist, there is a problem of defects, such as the above-mentioned surface dry area. O2 Between the temperature fall at the time of a boat insertion, and temperature stability, small formation of the oxide film is carried out, it accepts and comes out, and, for a certain reason, the effect of ** is large to oxide-film homogeneity. Here, it is O2. The same is said of the dilution by inert gas although the example of nitrogen dilution was shown as **.

[0030] The 1000-1100-degree C example of an experiment of wet oxidation is shown in drawing 11. In consideration of the pollution control, hydrogen was set to 8SLMs, it set oxygen to 11SLMs, and the quantity of gas flow of wet oxidation set the sum quantity of gas flow after a hydrogen burning to 15SLMs. This is based on the ground explained about the gas composition ratio for already preventing irruption air in a hydrogen-burning method. It is O2 like dry oxidation. Nothing is O2 at 1000 degrees C. A style and O2 Compared with **, of the same grade, a life time is inferior, and it is O2 at 1100 degrees C. Nothing deteriorates quickly. Therefore, also in wet oxidation, you may think that it is the same as that of dry oxidation.

[0031]

[Effect of the Invention] According to this invention, the irruption air from the electric furnace exterior is reduced, and it oxidizes in the pure ambient atmosphere. on the silicon wafer before oxidation In order for the impurity contamination included in the chemical used for pre-washing not to remain, By already beginning to form a thermal oxidation layer at the time of a boat insertion until a wafer front face is kept hydrophobic in the final process of pre-washing, and a temperature up is carried out within an electric furnace and oxidation starts, and a temperature up By taking the process which prevents the dry area on the front face of silicon, a pure thermal oxidation layer is formed on a silicon substrate, and the life time of a silicon substrate improves, and a degradation of a silicon-substrate property can be prevented.

[0032] If this invention is applied to the method of oxidizing LSI thermally, since the defect of a thermal oxidation layer can be reduced and impurity mixing can be reduced, enhancement in a device property and enhancement in the yield of LSI can be performed.

[Translation done.]

